

Органическая химия

УДК 54.544.7

DOI 10.26456/vtchem2026.1.10

Капиллярное давление в пенах, содержащих гидрофобизованные частицы

Н.Г. Вилкова¹, С.И. Мишина², А.С. Растрепин²

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
г. Пенза

²Пензенский государственный университет, г. Пенза

Объектом исследования являются трёхфазные пены, стабилизированные дисперсными твердыми частицами диоксида кремния Ludox HS-40 и оксида титана (IV) в присутствии катионного (гексадецилтриметиламмоний бромид, НТАВ) и анионного (лаурилсульфат натрия, NaDS) поверхностно-активных веществ. Цель работы заключалась в анализе кинетики формирования и установления равновесного капиллярного давления в таких пенных системах под действием внешних перепадов давления. Новизна работы состоит в сравнительном анализе кинетики капиллярного давления в пенах, стабилизированных твердыми частицами в комбинации с ПАВ различной природы и в установлении зависимостей между составом системы, приложенным давлением и достигаемым капиллярным давлением.

Ключевые слова: капиллярное давления, гексадецилтриметиламмоний бромид, лаурилсульфат натрия, пены Пикеринга, оксида титана (IV), кремнезем.

Ключевые эксплуатационные характеристики пены – кратность, скорость синерезиса, устойчивость к коалесценции и диффузионному переносу – напрямую определяется давлением в ее капиллярной структуре. Это давление, локализованное в каналах Плато-Гиббса, и производное от него капиллярное давление ($P_{\text{кап}}$) являются основными регулирующими параметрами. Максимальная величина $P_{\text{кап}}$, определяемая как перепад между давлением внутри газового пузырька и давлением в прилегающем канале, описывается фундаментальным уравнением:

$$P_{\text{кап}} = \sigma/r, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора.

Повысить $P_{\text{кап}}$ в пене можно внешним воздействием, создавая условия для ускоренного вытекания жидкости с помощью пористых

фильтров [1]. Причем приложенный к пористым фильтрам перепад давления ΔP должен быть ниже или равен капиллярному давлению, удерживающему жидкость в порах фильтра. Критическое значение этого давления, препятствующего проникновению газовой фазы, равно:

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_n}, \quad (2)$$

где θ – краевой угол, r_n – радиус пор.

Метод получил название FPDT (Foam Pressure Drop Technique). Влияние приложенных перепадов давления на свойства пен, стабилизированных различными типами поверхностно-активных веществ, рассматривалось в исследованиях [2–4] и систематизировано в монографии [1]. Также в работах, посвященных кинетике формирования давления в каналах Платона-Гиббса и процессу синерезиса пены, было установлено, что период установления гидростатического равновесия под действием перепада давления $\Delta P = 10$ кПа в несколько раз меньше периода существования пенной структуры. Это позволяет рассматривать процесс разрушения пены при значительном капиллярном давлении как протекающий в квазиравновесном режиме относительно гидростатического фактора. Как отмечено в исследовании [3], при воздействии перепадов давления, превышающих 30 кПа, в системах на основе лаурилсульфата натрия, 20-оксиэтилированного нонилфенола (NP-20) и лаурилуретана сахарозы наблюдается следующая закономерность: при $\Delta P = 10$ кПа устанавливаемое капиллярное давление соответствует величине приложенного перепада, тогда как при значениях 30 кПа и 50 кПа экспериментально достигнутое капиллярное давление существенно ниже теретически ожидаемого равновесного уровня. Аналогичный эффект был зафиксирован для пены, стабилизированной неионогенным поверхностно-активным веществом Тритон X-100.

На рис. 1 приведены данные по измерению капиллярного давления в пене на основе Тритона X-100 при высоте пенного столба 1 и 3 см. На рисунке символами \circ и \blacksquare отмечены точки, для которых установившееся капиллярное давление соответствовало приложенному перепаду давлений, а крестиком обозначены значения, при которых достигнутые значения отличались от приложенных ΔP .

Результаты свидетельствуют, что при ΔP меньше или равном 7 кПа в системе фиксируется равновесное $P_{\text{кап}}$, адекватное приложенному перепаду. При увеличении внешнего воздействия до 10 и 20 кПа максимально достижимое $P_{\text{кап}}$ не только не достигает величины ΔP , но и стабилизируется на уровне 7 кПа (на рис. 1 крестиками отмечены значения ΔP , при которых установившееся капиллярное давление оказывается ниже приложенного). Наблюдаемый эффект объясняется

снижением интенсивности оттока жидкости по мере уменьшения радиусов каналов Плато. Отметим, что в методе FPDT течение раствора происходит в сторону наименьшего радиуса канала (R_{\min}).

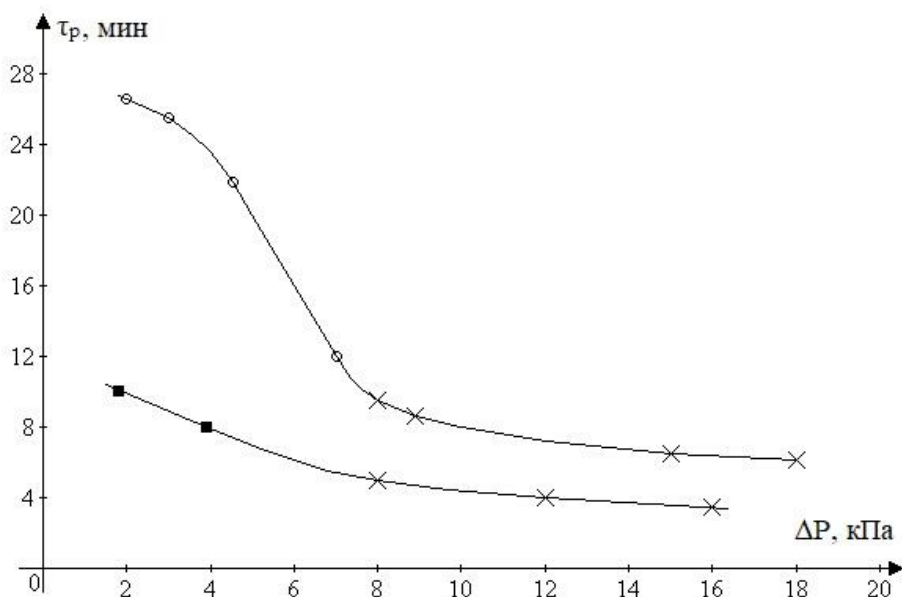


Рис. 1. Зависимость продолжительности формирования капиллярного давления от приложенного перепада давлений для пены на основе Тритона Х-100 с добавкой 0,4 М NaCl:

- – данные для высота пенного столба 3 см;
- – данные для высота пенного столба 1 см

Показано [4] влияние типа пленок и приложенного к пене давления (ΔP) на устойчивость пен. В условиях ускоренного синерезиса устойчивость пены понижается по сравнению с отсутствием внешних воздействий, что объясняется следующими факторами. При воздействии внешних давлений, приложенных к дисперсионной среде, возрастает скорость синерезиса и сокращается время, требуемое для стабилизации толщины пленки между газовыми пузырьками. С другой стороны, уменьшается равновесная толщина этих пленок, увеличивается расклинивающее давление, снижается радиус каналов Плато-Гиббса. Кроме того, в пенной системе последствия образования первых пленок усиливаются всеми соседними элементами. Этот механизм известен в литературе как «коллективный эффект».

Современные исследования активно сосредоточены на исследовании дисперсных систем, стабилизированных твердыми частицами, традиционно называемыми эмульсиями или пенами Пикеринга или Рамсдена-Пикеринга. На сегодняшний день в научной литературе выявлен ряд ключевых механизмов, обеспечивающих

стабилизацию дисперсных систем этого типа. Энергия закрепления частицы на границе раздела определяется ее размером, величиной межфазного натяжения и краевым углом смачивания [5, 6]. Переход частицы в неполярную фазу энергетически описывается положительным вкладом этого угла, тогда как ее десорбция в полярную водную среду соответствует отрицательному вкладу. Таким образом, гидрофобность поверхности частицы, количественно выражаемая через краевой угол θ , является решающим фактором для ее положения на границе газ/вода. Оптимальные значения θ , необходимые одновременно для эффективной фиксации частиц и обеспечения устойчивой пенной системы, остаются предметом научной дискуссии. В частности, в работах [7, 8] показано, что пены, стабилизированные частицами диоксида кремния, обработанными гексисламином, достигали максимальной устойчивости при достаточно низком значении угла смачивания, не превышающим 50° . Помимо энергетического фактора стабильность таких систем обеспечивается комплексом взаимосвязанных физико-химических процессов. К ним относятся формирование на границе раздела фаз плотно упакованного монослоя из твёрдых стабилизаторов, который создает механический барьер. Существенную роль играет также капиллярное давление, возникающее внутри самой пленной плёнки и препятствующее её истончению. Дополнительный вклад вносит стерильное отталкивание между адсорбированными на соседних частицах молекулярными слоями, а также возникновение пространственной сетки (геля) в объёмной дисперсионной среде.

Основной задачей настоящего исследования являлось установление закономерностей формирования капиллярного давления в пенных структурах, стабилизированных дисперсными твердыми частицами.

Материалы и методы исследования

Давление в каналах Плато определяли капиллярным микроманометром, поверхностное натяжение растворов – на приборе Ребиндера, значения краевых углов смачивания – методом прижатого пузырька.

Для получения пен Пикеринга использовали твердые частицы кремнезема марки Ludox-HS-40 (Merk) и оксид титана (IV), модификация которых проводилась лаурилсульфатом натрия (NaDS, Merk) или гексадецилтриметиламмоний бромид (НТАВ, Merk).

Результаты и обсуждение

Трехфазные пены демонстрируют исключительную стабильность и способны сохранять свою структуру на протяжении нескольких месяцев при отсутствии внешних дестабилизирующих факторов.

Наличие в составе пены твердых дисперсных частиц дополнительно повышает ее устойчивость к приложенным перепадам давления, что наглядно иллюстрируют данные, представленными в таблице 1.

Таблица 1

Продолжительность существования пенной системы, стабилизированной НТАВ при $\Delta P = 2 \cdot 10^3$ Па

с(НТАВ), моль/л	ΔP , кПа	с(TiO_2), %	t, мин
$6 \cdot 10^{-4}$	2	–	12
$6 \cdot 10^{-4}$	2	0,1	27

Разрушение трехфазных пен состава: НТАВ + TiO_2 наблюдали под действием приложенных перепадов давления, равных 2 и 3 кПа.

На рисунке 2 представлено изменение высоты слоя пены (Н), стабилизированной катионным ПАВ (зависимость \circ) и в присутствии твердой фазы (зависимость \blacksquare) под действием приложенного перепада давления.

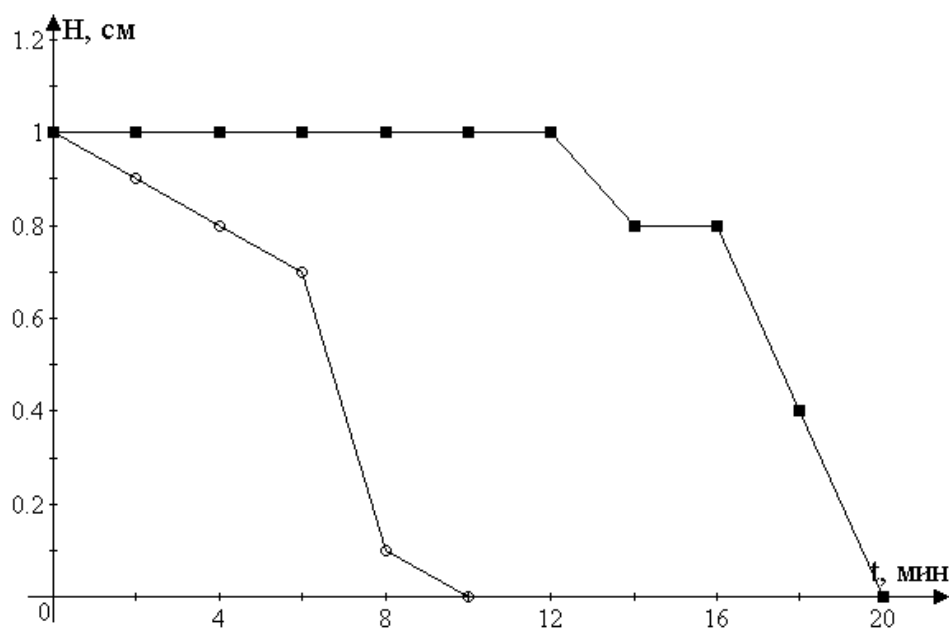


Рис. 2. Изменение высоты пенного слоя:
 \blacksquare – 0,5 мМ НТАВ + 0,1% TiO_2 при $\Delta P = 5 \cdot 10^3$ Па;
 \circ – 0,5 мМ НТАВ при $\Delta P = 5 \cdot 10^3$ Па;

Как видно из рисунка добавление оксида титана в количестве 0,1% к раствору НТАВ делает пену более устойчивой к внешнему воздействию. Слой пены из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л НТАВ разрушался послойно под действием приложенного давления в течение 10 минут. Интенсивное разрушение столба пены состава: $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л НТАВ с добавкой 0,1% TiO_2 наблюдали на двенадцатой минуте, время жизни до полного разрушения всего слоя составило 20 минут.

Изменение капиллярного давления во времени в пенах различного состава представлено на рисунке 3. Анализ данных показывает, что в системах на основе $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л НТАВ с добавкой 0,1% TiO_2 (угол смачивания частиц 38°) устанавливались равновесные значения капиллярного давления $P_{\text{кап}}$, равные $2 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^3$ Па. Экспериментально зафиксировано, что установление этих значений давления занимало от 4 до 7 минут. Последующее послойное разрушение пены при данных $P_{\text{кап}}$ сопровождалось процессом постепенной диффузионной коалесценции газовых пузырьков. Можно предположить, что достижение определенного предела дисперсности системы служит фактором, инициирующим ускоренное разрушение пенного слоя. Аналогичный механизм характерен для пен, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами, такими как Тритон X-100 и ОП-7.

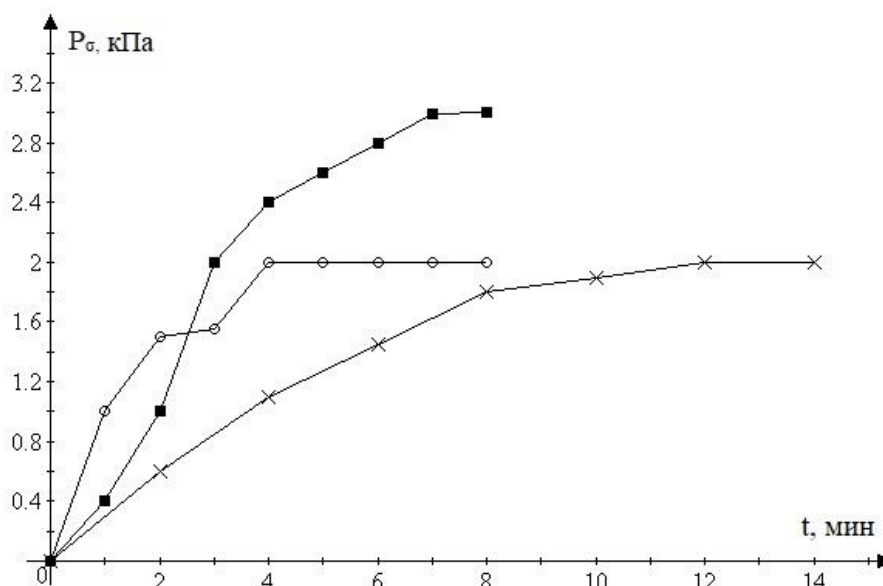


Рис. 3. Кинетика изменения капиллярного давления для пенной системы:
 ■ – 0,6 мМ НТАВ + 0,1% TiO_2 , высота пенного слоя 2 см, $\Delta P = 3 \cdot 10^3$ Па;
 ○ – 0,6 мМ НТАВ + 0,1% TiO_2 , высота пенного слоя 2 см, $\Delta P = 2 \cdot 10^3$ Па;
 x – 0,5 мМ NaDS + 2% Ludox, высота пенного слоя 1 см, $\Delta P = 2 \cdot 10^3$ Па

Отдельно исследовалась пенная система, стабилизированная NaDS в комбинации с SiO₂. В данной системе равновесное капиллярное давление, равное приложенному пониженному перепаду давлений в $2 \cdot 10^3$ Па формировалось в течение более длительного периода, приблизительно 12 минут (рис. 3). Примечательно, что воздействие более высоких ΔP приводило к разрушению пены при меньшей величине капиллярного давления $1 \cdot 10^3$ Па, что отражено в данных таблицы 2.

Согласно данным в таблице 2, увеличение перепада давления, приложенного к пенообразной системе, до $3-4 \cdot 10^3$ Па препятствовало достижению равновесного капиллярного давления. Наблюдаемый эффект объясняется интенсификацией разрушения пены в пограничной зоне пористой перегородки.

Таблица 2

Капиллярное давление в пенах ($P_{\text{кап}}$) из NaDS + Ludox

C(NaDS), моль/л	ΔP , кПа	$P_{\text{кап}}$, кПа	C(Ludox), %
$0,5 \cdot 10^{-3}$	4	1	2,0
$0,5 \cdot 10^{-3}$	3	1	2,0
$0,5 \cdot 10^{-3}$	2	2	3,7

Следует подчеркнуть, что образование стабильных пен на основе анионного ПАВ NaDS достигается при концентрации твердых частиц выше 1%. При снижении содержания твердой фазы дисперсная система либо демонстрировала низкую устойчивость в гравитационном поле, либо не образовывалась вовсе. Одной из вероятных причин такой низкой стабильности может быть физическая адсорбция молекул поверхностно-активного вещества на поверхности частиц Ludox, не приводящая к сильной адгезии частиц на границе раздела фаз. В то же время использование катионного ПАВ НТАВ создает условия для химического взаимодействия с отрицательно заряженной поверхностью частиц диоксида кремния. Данное взаимодействие позволяет получать пены даже с относительно низким содержанием твердой фазы (0,25%). Кроме того, эксперименты подтвердили, что в системах с катионным ПАВ возможно достижение более высоких значений капиллярного давления ($P_{\text{кап}} = 3 \cdot 10^3$ Па и $P_{\text{кап}} = 3,5 \cdot 10^3$ Па) по сравнению с пенами на основе NaDS.

Список литературы

1. Exerowa D., Kruglyakov P.M. 1998. Foam and foam films. Theory, experiment, application. Amsterdam: Elsevier, 1998. 773 p.
2. Khristov Khr., Kruglyakov P.M., Exerowa D. Influence of the pressure in the Plateau-Gibbs borders on the drainage and the foam stability. Coll. Polym. Sci. 1979. v.257. N5. p. 506-511. <https://doi.org/10.1007/BF01626229>
3. Христов Х., Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Особенности установления большого капиллярного давления в пене // Коллоид. журн. 1988. Т.50. №4. С. 765-770.
4. Христов Х.И., Ексерова Д.Р., Кругляков П.М. Время жизни пены при постоянном давлении в каналах Плато-Гиббса как характеристика устойчивости // Коллоид. журн. 1981. Т.43. №1. С. 195-197.
5. Aveyard R., Binks B.P., Clint J. Emulsions stabilized by solely colloidal particles // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 100-102. P. 503-546. [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
6. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. 391 p.
7. Vilkova N.G., Nushtaeva A. V. Influence of hydrofobized solid particles on the reduction of interface tension // Mendeleev commun. 2013. N 23. P. 155-156. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.05.012>
8. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на свойства пен и пенных пленок // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56(9). С.62-66. https://journals.isuct.ru/public/journals/2/2013/v56_n09_2013_full.pdf

Об авторах:

ВИЛКОВА Наталья Георгиевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Физика и химия», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» (440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28), e-mail: ngvilkova@mail.ru. ORCID: 0000-0002-0695-373X, SPIN-код: 1597-7616, РИНЦ AuthorID: 609011

МИШИНА Светлана Ивановна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет» (440026, Пенза, ул. Красная, 40), e-mail: elancv@mail.ru ORCID: 0000-0003-1610-208X, SPIN-код: 8355-2735, РИНЦ AuthorID: 764288

РАСТРЕПИН Алексей Сергеевич – студент кафедры «Химия и методика обучения химии», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет» (440026, Пенза, ул.Красная, 40), e-mail: aleksej.rastryopin@mail.ru

Capillary pressure in foams containing hydrophobized particles

N.G. Vilkova¹, S.I. Mishina², A.S. Rastrepin²

¹*Penza State University of Architecture and Construction, Penza*

²*Penza State University, Penza*

The object of this study is three-phase foams stabilized with dispersed solid particles of Ludox HS-40 silicon dioxide and titanium(IV) oxide in the presence of cationic (hexadecyltrimethylammonium bromide, HTAB) and anionic (sodium lauryl sulfate, NaDS) surfactants. The aim of the study was to analyze the kinetics of formation and establishment of equilibrium capillary pressure in such foam systems under the influence of external pressure differences. The novelty of this study lies in the comparative analysis of capillary pressure kinetics in foams stabilized with solid particles in combination with surfactants of various natures and in establishing the relationships between system composition, applied pressure, and the achieved capillary pressure.

Keywords: *Capillary pressure, hexadecyltrimethylammonium bromide, sodium lauryl sulfate, Pickering foams, titanium (IV) oxide, silica*

Дата поступления в редакцию: 18.02.2026.

Дата принятия в печать: 25.02.2026.